

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-130011

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/38	A			
4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平6-318172	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成6年(1994)12月21日	(72)発明者	安波 昭一郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-211410	(72)発明者	宮木 幸夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(32)優先日	平6(1994)9月5日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】高い放電作動電圧、大きなエネルギー密度、良好な充放電サイクル特性をもち、かつ安全性の高い非水二次電池を提供する。

【構成】正極活性物質、リチウムを挿入、放出する周期律表 IIIB、IVB、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む、カルコゲン化合物及び/又は酸化物を少なくとも一種含み、その平均粒径を0.7~2.5μmとし、かつ全体積の60%以上が粒径0.5~3.0μmとした負極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活性物質、リチウムを挿入、放出する周期律表 III B、IV B、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む、カルコゲン化合物及び／又は酸化物を少なくとも一種含む負極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に�し、該負極活性物質の平均粒径が0.7～2.5μmであり、かつ、全体積の60%以上が粒径0.5～3.0μmであることを特徴とする非水二次電池

【請求項2】 正極活性物質、リチウムを挿入、放出する周期律表 III B、IV B、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む、カルコゲン化合物及び／又は酸化物を少なくとも一種含む負極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に�し、該負極活性物質の平均粒径1μm以下の粒子群の占める体積が30%以下であり、かつ、平均粒径2.0μm以上の粒子群の占める体積が2.5%以下であることを特徴とする非水二次電池

【請求項3】 正極活性物質、リチウムを挿入、放出する周期律表 III B、IV B、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む、カルコゲン化合物及び／又は酸化物を少なくとも一種含む負極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に�し、該負極活性物質の比表面積が0.1< S <1.0m²/gであることを特徴とする非水二次電池

【請求項4】 該負極活性物質の少なくとも1種が、一般式(1)で表される化合物を主体とすることを特徴とする請求項1～3に記載の非水二次電池

$$M^1 M^2 p M^3 q \quad \text{一般式(1)}$$

(式中、M¹、M²はそれぞれ異り、S₁、Ge₁、Sn₁、Pb₁、P₂、B₁、A₁、As₁から選ばれる少なくとも一種であり、M³はO₁、S₂、Se₂、Te₂から選ばれる少なくとも一種であり、p=0.001～1.0、q=1.00～5.0の数字を表す)

【請求項5】 該負極活性物質の少なくとも1種が、一般式(ア)で表される化合物を主体とすることを特徴とする請求項1～3に記載の非水二次電池

$$Li_a Si_b O_b \quad \text{一般式(ア)}$$

(式中、aとbはそれぞれa≥0、0<b<2である数字を表す)

【請求項6】 該負極活性物質の少なくとも1種が、一般式(ア)で表される化合物を主体とし、かつセバレーーの厚みが1.0～1.50μmの範囲であることを特徴とする請求項1～3に記載の非水二次電池

【請求項7】 該負極活性物質の粉砕方法が乾式法及び／又は水を媒体とした湿式法であることを特徴とする請求項1～6に記載の非水二次電池

【請求項8】 該負極活性物質を電極合剤として構成する前に、100～400°Cの温度範囲で熱処理することを特徴とする請求項1～7に記載の非水二次電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めた非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 周期律表IIIBおよびIVB族の金属酸化物を負極に使用した非水二次電池は特開平5-174818号公報及びEP0582173A1号明細書に記載されている。しかし、これらの非水二次電池は良好な充放電サイクル特性を示すものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高い放電電圧、高エネルギー密度、良好な充放電サイクル特性を有する非水二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、負極活性物質としてリチウムを挿入、放出する周期律表 III B、IV B、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む、カルコゲン化合物及び／又は酸化物を少なくとも一種含む負極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に�し、該負極活性物質の平均粒径が0.7～2.5μmであり、かつ、全体積の60%以上が0.5～3.0μmとすることにより達成することができた。以下、本発明について詳細に説明する。

【0005】 本発明で言う周期表 III b～Vb族原子とはB₁、Al₁、Ga₁、In₁、Tl₁、Si₁、Ge₁、Sn₁、P₂、P₃、As₂、Sb₂、Bi₂であり、好ましくはB₁、Al₁、Ga₁、In₁、Tl₁、Si₁、Ge₁、Sn₁、P₂、P₃、Sb₂、Bi₂であり、特に好ましくはB₁、Al₁、Si₁、Ge₁、Sn₁、P₂、である。

【0006】 本発明で言う負極活性物質の具体例として、Ge₀O₂、SnO₂、Sn₂O₃、PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅またはそれらの酸化物の非量論的化合物などである。それらのなかでも、SnO₂、Sn₂O₃、Ge₀O₂、Ge₀O₂が好ましく、特にSnO₂、Sn₂O₃が好ましい。α-PbO構造SnO₂、ルチル構造Sn₂O₃、Ge₀O₂、ルチル構造Ge₀O₂が好ましく、特にα-PbO構造SnO₂、ルチル構造Sn₂O₃が好ましい。

【0007】 さらに好ましい負極活性物質として、カルコゲン化合物又は複合酸化物は下記一般式(1)で表される。

$$M^1 M^2 p M^3 q \quad \text{一般式(1)}$$

式中、M¹、M²は相異なりSi₁、Ge₁、Sn₁、Pb₁、P₂、B₁、Al₁、As₁、Sb₂から選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi₁、Ge₁、Sn₁、Pb₁、P₂、B₁、Al₁である。M³はO₁、S₂、Se₂、Te₂から選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO₁、S₂である。特に好ましくはO₁である。pは0を越え1.0以

下であり、好ましくは0.01以上5以下であり、特に好ましくは0.01以上2以下である。qは1以上50以下であり、好ましくは1以上26以下であり、特に好ましくは1.02以上6以下である。また一般式(1)におけるM¹、M²の価数は特に限定されることはなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また一般式(1)で示される化合物のM¹、M²の比はM²がM¹に対して0を越え1.0モル当量以下の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じてM₄の量(一般式(1)において、qの値)も連続的に変化する。

【0008】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においてはM¹がSnである場合が好ましく、一般式(2)であらわされる。

SnM²_pM⁵_q 一般式(2)

式中、M³はSi、Ge、Pb、P、B、Al、As、Sb、から選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Pb、P、B、Al、Sb、であり、特に好ましくはSi、Ge、Pb、P、B、Al、である。

M⁵はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。pは0を越え1.0以下であり、好ましくは0.01以上5以下であり、さらに好ましくは0.01以上1.5以下であり、特に好ましくは0.7以上1.5以下である。qは1.0以上50以下であり、好ましくは1.0以上26以下であり、特に好ましくは1.02以上6以下である。一般式(2)として好ましくは一般式(3)としてあらわされる。

SnM³_rO_s 一般式(3)

式中、M³は一般式(2)と同であり、特にSi好ましい。rは0を越え5.0以下、s=1.0以上2.6以下の数字を表す。rはさらに好ましくは0.01以上1.5以下であり、特に好ましくは0.7以上1.5以下である。sは特に好ましくは1.02以上6以下である。

【0009】一般式(2)、(3)で示される酸化物を主体とする複合酸化物としては例えばSnSiO_{1.01}O_{1.02}、SnGeO_{0.01}O_{1.02}、SnPbO_{0.01}O_{1.02}、SnP_{0.01}O_{1.025}、SnB_{0.01}O_{1.015}、SnAlO_{0.01}O_{1.015}、SnSiO_{0.01}O_{2.02}、SnGeO_{0.01}O_{2.02}、SnPb_{0.01}O_{2.02}、SnP_{0.01}O_{2.025}、SnB_{0.01}O_{2.015}、SnSiO_{0.05}O_{1.1}、SnGeO_{0.05}O_{1.1}、SnPb_{0.05}O_{1.1}、SnP_{0.05}O_{1.125}、SnB_{0.05}O_{1.075}、SnSiO_{0.05}O_{2.1}、SnGeO_{0.05}O_{2.1}、SnPb_{0.05}O_{2.1}、SnP_{0.05}O_{2.125}、SnB_{0.05}O_{2.075}、SnSiO_{0.1}O_{1.2}、SnGeO_{0.1}O_{1.2}、SnPb_{0.1}O_{1.2}、SnP_{0.1}O_{1.25}、SnB_{0.1}O_{1.15}、SnSiO_{0.1}O_{2.2}、SnGeO_{0.1}O_{2.2}、SnPb_{0.1}O_{2.2}、SnP_{0.1}O_{2.25}、SnB_{0.1}O_{2.15}、SnSiO_{0.2}O_{1.4}、SnGeO_{0.2}O_{1.4}、SnPb_{0.2}O_{1.4}、SnP_{0.2}O_{2.15}、SnB_{0.2}O_{1.3}、SnSiO_{0.2}O_{2.4}、SnGeO_{0.2}O_{2.4}、Sn

Pb_{0.2}O_{2.4}、SnP_{0.2}O_{2.5}、SnB_{0.2}O_{2.3}、SnSiO_{0.3}O_{1.6}、SnGeO_{0.3}O₁、6、SnPb_{0.3}O_{1.6}、SnP_{0.3}O_{1.75}、SnB_{0.3}O_{1.45}、SnSiO_{0.3}O_{2.6}、SnGeO_{0.3}O_{2.6}、SnPb_{0.3}O_{2.6}、SnP_{0.3}O_{2.75}、SnB_{0.3}O_{2.45}、SnSiO_{0.7}O_{2.4}、SnGeO_{0.7}O_{2.4}、SnPb_{0.7}O_{2.4}、SnP_{0.7}O_{2.75}、SnB_{0.7}O_{2.05}、SnSiO_{0.8}O_{2.6}、SnGeO_{0.8}O_{2.6}、SnPb_{0.8}O_{2.6}、SnP_{0.8}O₃、SnB_{0.8}O_{2.2}、SnSiO₃、

【0010】SnGeO₃、SnPbO₃、SnPO₃、5、SnB_{0.25}、SnSi_{1.2}O_{3.4}、SnGe_{1.2}O_{3.4}、SnPb_{1.2}O_{3.4}、SnP_{1.2}O₄、SnB_{1.2}O_{2.8}、SnSi_{1.5}O₄、SnGe_{1.5}O₄、SnPb_{1.5}O₄、SnP_{1.5}O_{4.75}、SnB_{1.5}O_{3.25}、SnSi₂O₅、SnGe₂O₅、SnPb₂O₅、SnP₂O₆、SnB₂O₄、SnSi₂O₆、SnGe₂O₆、SnPb₂O₆、SnP₂O₇、SnB₂O₅、SnSi₃、SnSi₃、SnS

20 iTe₃、SnPS_{3.5}、SnPSe_{3.5}、SnPTe_{3.5}、SnBS_{2.5}、SnBSe_{2.5}、SnBT_{2.25}、SnP_{0.8}O₃、SnB_{0.8}O_{2.2}、SnSi_{0.25}BO₃等である。また一般式(2)、(3)におけるSn、M³の価数は特に限定されることはなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また一般式(2)で示される化合物のM³の量は、Snに対して0.01以上1.0モル当量以下の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じてM⁵の量(一般式(2)において、qの値)も連続的に変化する。また一般式(3)で示される化合物のM³の量は、Snに対して0.01以上5.0モル当量以下の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じて酸素の量(一般式(3)において、sの値)も連続的に変化する。

【0011】一般式(3)は、好ましくは、一般式(4)で表される。

SnSi_tPuM⁶_vO_s 一般式(4)

一般式(4)は、更に好ましくは、一般式(5)で表される。

40 SnSi_tPuAl_vO_s 一般式(5)

式中、M⁶はGe、B、Al、Pbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくは、Ge、Al、Bであり、特に好ましくはAlである。tは0を越え2.0以下であり、好ましくは0を越え1.5以下である。uは0.01以上4.0以下であり、好ましくは0.01以上3.5以下である。vは0以上2.0以下であり、好ましくは0以上1.5以下である。sは1.0以上2.6以下であり、特に好ましくは1.02以上1.0以下である。

50 【0012】一般式(4)又は(5)で示される酸化物

としては例えば $\text{SnSi}_{0.25}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{2.75}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{SnSi}_{0.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnSi}_{0.2}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.7}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Ge}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSiGe}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.45}$ 、 $\text{SnSiGe}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ 、 $\text{SnSiGe}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnSi}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.7}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.45}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnSi}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnSi}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{SnSiAl}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnSi}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnSi}_{0.3}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.7}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ 。

[0013] $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{9.0}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{7.0}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.3}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.8}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.8}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.8}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{Sn}_3\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_3\text{PA}_{1.0}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_3\text{PA}_{1.0}\text{O}_{3.95}$ 、 $\text{Sn}_3\text{P}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.15}$ 、 $\text{Sn}_3\text{P}_{0.8}\text{Al}_{1.0}\text{O}_{2.45}$ 、 $\text{Sn}_3\text{P}_{0.5}\text{Al}_{1.0}\text{O}_{2.4}$ 、 $\text{Sn}_3\text{P}_{0.5}\text{Al}_{1.0}\text{O}_{2.7}$ 等であるが、これらに限定されるわけではない。また Sn_3M^6 の価数は特に限定されることなく、単価鉱物であっても、各価数の混合物であっても良い。また一般式で示される化合物の M^6 の量は、 Sn に対して $0 \sim 2$ モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じて酸素の量も連続的に変化する。

0.9 Ge_{0.1} O₃ 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.2} O₃ 、 SnSi_{0.5} Ge_{0.5} O₃ 、 SnSi_{0.9} Pb_{0.1} O₃ 、 SnSi_{0.8} Pb_{0.2} O₃ 、 SnSi_{0.5} Pb_{0.5} O₃ 、 SnGe_{0.9} Si_{0.1} O₃ 、 SnGe_{0.8} Si_{0.2} O₃ 、 SnPb_{0.9} Si_{0.1} O₃ 、 SnPb_{0.8} Si_{0.2} O₃ 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} Pb_{0.1} O₃ 、 SnP_{0.9} Ge_{0.1} O_{3.45} 、 SnP_{0.8} Ge_{0.2} O_{3.4} 、 SnP_{0.5} Ge_{0.5} O_{2.25} 、 SnP_{0.9} Pb_{0.1} O_{3.45} 、 SnP_{0.8} Pb_{0.2} O_{3.4} 、 SnP_{0.5} Pb_{0.5} O_{3.25} 、 SnGe_{0.9} Pb_{0.1} O_{3.05} 、 SnGe_{0.8} P_{0.2} O_{3.1} 、 SnPb_{0.9} Pb_{0.1} O_{3.05} 、 SnPb_{0.8} P_{0.2} O_{3.1} 、 SnP_{0.8} Ge_{0.1} Pb_{0.1} O_{3.4} 、 SnB_{0.9} Ge_{0.1} O_{2.55} 、 SnB_{0.8} Ge_{0.2} O_{2.6} 、 [00115] SnB_{0.5} Ge_{0.5} O_{2.75} 、 SnB_{0.9} Pb_{0.1} O_{2.55} 、 SnB_{0.8} Pb_{0.2} O_{2.6} 、 SnB_{0.5} Pb_{0.5} O_{2.75} 、 SnGe_{0.9} B_{0.1} O_{2.95} 、 SnGe_{0.8} B_{0.2} O_{2.9} 、 SnPb_{0.9} B_{0.1} O_{2.95} 、 SnP_{0.8} B_{0.2} O_{2.9} 、 SnB_{0.8} Ge_{0.1} Pb_{0.1} O_{2.6} 、 SnSi_{0.25}B_{0.2} P_{0.2} O₃ 、 SnSi_{0.5} B_{0.2} P_{0.2} O₃ 、 SnSi_{0.9} A_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.5} A_{0.05} O_{2.75} 、 SnSi_{0.5} A_{0.1} O_{2.75} 、 SnSi_{0.7} A_{0.1} O_{2.15} 、 SnSi_{0.5} A_{1.0} O_{2.75} 、 SnSi_{1.0} A_{0.2} O_{3.3} 、 SnSi_{0.5} B_{0.5} O_{0.05} 、 SnSi_{0.5} B_{0.1} O_{2.15} 、 SnSi_{0.5} B_{0.5} O_{2.75} 、 SnSi_{0.7} B_{0.3} O_{2.45} 、 SnSi_{0.9} B_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.2} O_{3.3} 、 SnSi_{0.5} Pb_{0.05} O_{2.75} 、 SnSi_{0.5} Pb_{0.1} O_{2.15} 、 SnSi_{0.5} Pb_{0.5} O_{2.75} 、 SnSi_{0.7} Pb_{0.3} O_{2.45} 、 SnSi_{0.9} Pb_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.2} O_{3.3} 、 [00116] SnSi_{0.1} Ge_{0.1} P_{0.9} O_{3.85} 、 SnSi_{0.2} Ge_{0.1} P_{0.7} O_{3.35} 、 SnSi_{0.6} Ge_{0.4} P_{0.1} O_{3.25} 、 SnSi_{0.6} Ge_{0.2} P_{0.2} O_{3.1} 、 SnSi_{0.7} Ge_{0.1} P_{0.2} O_{3.1} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} P_{0.1} O_{3.05} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} P_{0.3} O_{3.55} 、 SnSi_{0.1} Ge_{0.1} P_{0.1} O_{3.45} 、 SnSi_{0.2} Ge_{0.2} P_{0.2} O_{3.9} 、 SnSi_{0.1} Ge_{0.1} P_{0.2} O_{3.7} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} A_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} B_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} Sb_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} Pb_{0.1} O_{2.95} 、 SnSi_{0.8} Ge_{0.1} A_{0.1} O_{2.9} 、 SnSi_{0.8} Sb_{0.1} A_{0.1} O_{2.9} 、 SnPA_{0.1} O_{3.65} 、 SnPA₁ O₃ O_{3.95} 、 SnP_{0.8} A_{1.0} O_{3.15} 、 SnP_{0.8} A_{1.0} O_{2.45} 、 SnP_{0.5} A_{1.0} O_{1.24} 、 SnP_{0.5} A_{1.0} O_{2.7} 、 Sn_{0.8} Si_{0.5} A_{1.0} O₃ B_{0.3} P_{0.2} O_{3.2} 、 Sn_{0.8} Si_{0.5} A_{1.0} B_{0.3} P_{0.2} O_{3.05} 、 Sn_{0.9} Si_{0.5} A_{1.0} B_{0.3} P_{0.2} O₃ 、 [00117] PbSi_{0.01}O_{1.02} 、 PbGe_{0.01}O_{1.02} 、 PbSi_{0.01}O_{2.02} 、 PbGe_{0.01}O_{2.02} 、 PbP_{0.01}O_{1.025} 、 PbB_{0.01}O_{1.015} 、 Pb_{0.01}O_{1.02} 、 PbSi_{0.01}O_{2.02} 、 PbGe_{0.01}O_{2.02}

$P_{0.01}O_{2.025}$ 、 $PbGe_{0.01}O_{2.015}$ 、 $PbSi_{0.05}O_{1.1}$ 、 $PbGe_{0.05}O_{1.1}$ 、 $PbSi_{0.05}O_{2.1}$ 、 $PbGe_{0.05}O_{1.25}$ 、 $PbBo_{0.05}O_{1.075}$ 、 $PbPo_{0.05}O_{2.125}$ 、 $PbBo_{0.05}O_{2.075}$ 、 $PbSi_{0.1}O_{2.2}$ 、 $PbGe_{0.1}O_{2.2}$ 、 $PbSi_{0.1}O_{1.2}$ 、 $PbGe_{0.1}O_{1.2}$ 、 $PbPo_{0.1}O_{2.25}$ 、 $PbBo_{0.1}O_{2.15}$ 、 $PbPo_{0.1}O_{1.25}$ 、 $PbBo_{0.1}O_{1.15}$ 、 $PbSi_{0.2}O_{2.4}$ 、 $PbGe_{0.2}O_{2.4}$ 、 $PbSi_{0.2}O_{1.4}$ 、 $PbGe_{0.2}O_{1.4}$ 、 $PbPo_{0.2}O_{2.5}$ 、 $PbBo_{0.2}O_{2.3}$ 、 $PbPo_{0.2}O_{1.5}$ 、 $PbBo_{0.2}O_{1.3}$ 、 $PbSi_{0.3}O_{2.6}$ 、 $PbGe_{0.3}O_{2.6}$ 、 $PbSi_{0.3}O_{1.6}$ 、 $PbGe_{0.3}O_{1.6}$ 、 $PbPo_{0.3}O_{2.75}$ 、 $PbBo_{0.3}O_{2.45}$ 、 $PbPo_{0.3}O_{1.75}$ 、 $PbBo_{0.3}O_{1.45}$ 、 $PbSi_{0.2}O_{2.6}$ 、 $PbPo_{0.2}O_{2.6}$ 、 $PbBo_{0.2}O_{2.7}$ 、 $PbGe_{0.2}O_{2.7}$ 、 $PbBo_{0.2}O_{1.65}$ 、 $PbBo_{0.2}O_{1.55}$ 、 $PbSi_{0.7}O_{2.4}$ 、 $PbGe_{0.7}O_{2.4}$ 、 $PbPo_{0.7}O_{2.75}$ 、 $PbBo_{0.7}O_{2.05}$ 、 $PbSi_{0.8}O_{2.6}$ 、 $PbGe_{0.8}O_{2.6}$ 、 $PbBo_{0.8}O_{2.03}$ 、 $PbBo_{0.8}O_{2.2}$ 、
【0018】 $PbSi_{0.3}$ 、 $PbGe_{0.3}$ 、 $PbPo_{3.5}$ 、 $PbBo_{2.5}$ 、 $PbSi_{0.9}O_{0.1}O_{3}$ 、 $PbSi_{0.8}Ge_{0.2}O_{3}$ 、 $PbSi_{0.5}Ge_{0.5}O_{3}$ 、 $PbPo_{0.9}Ge_{0.1}O_{3.45}$ 、 $PbPo_{0.8}Ge_{0.2}O_{3.4}$ 、 $PbPo_{0.5}Ge_{0.5}O_{3.25}$ 、 $PbBo_{0.9}Ge_{0.1}O_{2.65}$ 、 $PbBo_{0.8}Ge_{0.2}O_{2.6}$ 、 $PbBo_{0.5}Ge_{0.5}O_{2.75}$ 、 $PbGe_{0.9}Si_{0.1}O_{3}$ 、 $PbGe_{0.8}Si_{0.2}O_{3}$ 、 $PbGe_{0.9}Po_{0.1}O_{3.05}$ 、 $PbGe_{0.8}Po_{0.2}O_{3.1}$ 、 $PbGe_{0.9}Bo_{0.1}O_{2.95}$ 、 $PbGe_{0.8}Bo_{0.2}O_{2.9}$ 、 $PbSi_{1.5}O_4$ 、 $PbGe_{1.5}O_4$ 、 $PbPi_{1.4}O_{4.75}$ 、 $PbB_{1.5}O_{3.25}$ 、 $PbGe_{2}O_5$ 、 $PbSi_{2}O_6$ 、 $PbGe_{2}O_6$ 、 $PbPo_{2}O_7$ 、 $PbB_{2}O_5$ 、 $GeSi_{0.01}O_{1.02}$ 、 $GeSi_{0.01}O_{2.02}$ 、 $GeSi_{0.05}O_{1.1}$ 、 $GeSi_{0.05}O_{2.1}$ 、 $GeSi_{0.1}O_{1.2}$ 、 $GeSi_{0.1}O_{2.2}$ 、 $GeSi_{0.2}O_{1.4}$ 、 $GeSi_{0.2}O_{2.4}$ 、 $GeSi_{0.3}O_{1.6}$ 、 $GeSi_{0.3}O_{2.6}$ 、 $GeSi_{0.5}O_{2}$ 、 $GeSi_{0.5}O_{3}$ 、 $GeSi_{0.7}O_{2.4}$ 、 $GeSi_{0.7}O_{3.4}$ 、 $GeSi_{0.3}O_4$ 、 $GeSi_{1.5}O_4$ 、 $GeSi_{1.5}O_5$ 、 $GePo_{0.01}O_{1.025}$ 、 $GePo_{0.01}O_{2.025}$ 、 $GePo_{0.05}O_{1.125}$ 、 $GePo_{0.05}O_{2.125}$ 、 $GeP_{0.1}O_{1.25}$ 、 $GePo_{0.1}O_{2.25}$ 、 $GePo_{0.2}O_{1.5}$ 、 $GePo_{0.2}O_{2.5}$ 、 $GePo_{0.3}O_{1.75}$ 、 $GePo_{0.3}O_{2.75}$ 、 $GePo_{0.5}O_{2.25}$ 、 $GePo_{0.5}O_{3.25}$ 、 $GePo_{0.7}O_{2.75}$ 、 $GePo_{0.7}O_{3.75}$ 、 $GePo_{3.5}$ 、 $GePo_{4.5}$ 、 $GePi_{1.5}O_{4.75}$ 、 $GePi_{1.5}O_{5.75}$ 、 $GeBo_{0.01}O_{1.015}$ 、 $GeBo_{0.01}O_{2.015}$ 、 $GeBo_{0.05}O_{1.075}$ 、 $GeBo_{0.05}O_{2.075}$ 、
【0019】 $GeBo_{0.1}O_{1.15}$ 、 $GeBo_{0.1}O_{2.15}$ 、 $GeBo_{0.1}O_{2.15}$ 、 $GeBo_{0.1}O_{2.15}$

$eBo_{0.2}O_{1.3}$ 、 $GeBo_{0.2}O_{2.3}$ 、 $GeBo_{0.3}O_{1.45}$ 、 $GeBo_{0.3}O_{2.45}$ 、 $GeBo_{0.5}O_{1.75}$ 、 $GeBo_{0.5}O_{2.75}$ 、 $GeBo_{0.7}O_{2.05}$ 、 $GeBo_{0.7}O_{3.05}$ 、 $GeBo_{2.5}$ 、 $GeBo_{3.5}$ 、 $GeB_{1.5}O_{3.25}$ 、 $GeB_{1.5}O_{4.25}$ 等がある。また、さらに好ましい負極活性物質としては下記一般式(ア)で表わされる複合酸化物が挙げられる。

LiaS1Ob 一般式(ア)

式中、aとbはそれぞれ $a \geq 0$ 、 $0 < b < 2$ で表わされる 10 数字を表す。一般式(ア)で表わされる化合物として好ましくは、 Li_2SiO 、 Li_2Si_2O 、 $Li_3SiO_{1.5}$ 、 $Li_2Si_3O_{1.5}$ 、 $Li_3SiO_{1.8}$ 、 $Li_3SiO_{0.9}$ 、 $Li_{1.5}SiO$ 、 $Li_{1.5}SiO_{1.5}$ 、 $Li_2SiO_{1.8}$ 等を挙げることができる。

【0020】本発明の負極活性物質には各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、O

20 s、Ir、Pt、Au、Hg)や周期律表IIa族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)、IIIb族元素(B、Al、Ga、In、Tl、Vb族元素(N、P、As、Sb、Bi)、VIb族元素(S、Se、Te、Po)やVIIb族元素(F、Cl、Br、I)を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物(たとえば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物量は0～20モル%が好ましい。

【0021】負極活性物質の合成法として、 SnO_2 では30 Sn 化合物、例えば塩化第二錫、臭化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液を混合して水酸化第二錫を沈殿させ、それを洗浄、分離する。その水酸化第二錫をほぼ乾燥させてから、空気中、酸素が多いガス中あるいは、酸素が少ないガス中で250～2000°Cにて、焼成する。または水酸化第二錫のまま焼成し、その後洗浄することができる。同様に、 SnO では、塩化第一錫、臭化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液を混合し、煮沸する。また、磷酸第一錫を酸素が少ないガス中で、250～1000°Cにて焼成する。

【0022】また、一般式(1)で表される複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。たとえば、焼成法については詳細すると M^1 化合物と M^2 化合物(M^1 、 M^2 は相異なり、S 40 i、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Asから選ばれ

る少なくとも一種)を混合し、焼成せしめればよい。S_n化合物としてはたとえばSnO、Sn₂O₃、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃・H₂O、Sn₈O₁₅、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、錫酸、錫酸第一錫、錫酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、鉻化第二錫、鉻化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、沃化第一錫、沃化第二錫等を挙げることができる。S_i化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、四塩化珪素、四臭化珪素、トリクロロメチルシリラン、ジメチルジクロロシリラン、トリメチルクロロシリラン等のハロゲン化有機珪素化合物、テトラメチルシリラン、テトラシリラン等の有機珪素化合物、テトラエキシシリラン、テトラエトキシリラン等のアルコキシリラン化合物、トリクロロハイドロシリラン等のハイドロシリラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえば、GeO₂、GeO、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラメキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえば、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、PbCl₂、塩素酸鉛、過塩素酸鉛、硝酸鉛、炭酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛等を挙げることができる。

【0023】焼成条件としては、昇温速度として毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは10℃以上2000℃以下である。焼成温度としては250℃以上1500℃以下であることが好ましく、さらによい好ましくは350℃以上1500℃以下である。焼成時間としては0.1時間以上1000時間以下であることが好ましく、さらによい好ましくは0.5時間以上70時間以下である。降温速度は毎分2℃以上10.7℃以下であることが好ましく、さらによい好ましくは6℃以上10.7℃以下である。降温は焼成炉中で冷却してもよく、また焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報出版 1987) 217頁記載のg un法・H an n e r -A n v i l 法・s l a p 法・ガスマイトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・m e l t d r a g 法・などの超急冷法を用いることができる。またニュガラスハンドブック(丸善1991年) 172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、融液を攪拌することが好ましい。

【0024】焼成ガス雰囲気は特に限定されず、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれも用いることができる。たとえば空気中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは不活性ガス中で合成される。焼成ガス雰囲気は好ましく酸素含有率が5%体積以下であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が上げられる。本発明の負極活物質は結晶質であ

る少くとも一種)を混合し、焼成せしめればよい。S_n化合物としてはたとえばSnO、Sn₂O₃、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃・H₂O、Sn₈O₁₅、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、錫酸、錫酸第一錫、錫酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、鉻化第二錫、鉻化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、沃化第一錫、沃化第二錫等を挙げることができる。S_i化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、四塩化珪素、四臭化珪素、トリクロロメチルシリラン、ジメチルジクロロシリラン、トリメチルクロロシリラン等のハロゲン化有機珪素化合物、テトラメチルシリラン、テトラシリラン等の有機珪素化合物、テトラエキシシリラン、テトラエトキシリラン等のアルコキシリラン化合物、トリクロロハイドロシリラン等のハイドロシリラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえば、GeO₂、GeO、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラメキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえば、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、PbCl₂、塩素酸鉛、過塩素酸鉛、硝酸鉛、炭酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛等を挙げができる。

【0025】また、一般式(ア)で表わされる負極活物質の合成法としては、下記2種の方法が好ましい。第一の方法は、リチウムを含まない珪素の低酸化物S_iO_y(ここで2>y>0)を前もって調製し、さらにリチウムあるいは含リチウム化合物との電気化学反応を用いてリチウムイオンを吸収させ、リチウム含有珪素の低酸化物L_ixS_iO_yを得るものである。このような珪素の低酸化物S_iO_yに関しては、S_iO_{1.5}(S_i2O₃)、S_iO_{1.33}(S_i3O₄)、S_iO_{0.5}(S_i2O)などの化学量論的組成だけではなく、yが0から2までの他の組成を持つ他の組成でもよい。また、これら珪素の低酸化物S_iO_yは以下に述べるような各種の知られた方法で作る事ができる。すなわち、(1)二酸化珪素S_iO₂と珪素S_iを所定のモル比で混合し、酸素を含まない雰囲気あるいは真空中で焼成する方法、(2)二酸化珪素S_iO₂を水素H₂などの還元性のガス中で焼成し、決められた量まで還元する方法、(3)二酸化珪素S_iO₂を所定の量の炭素Cあるいは金属などと混合し所定の量まで還元する方法、

(4)珪素S_iを酸素ガスあるいは酸化物と共に焼成し、定められた量まで酸化する方法、(5)CVD法あるいはプラズマCVD法など、シリコンS_iH₄などの珪素化合物のガスと酸素ガスO₂を混合し加熱反応あるいはプラズマ分解反応を適用する方法などがある。一方、電気化学反応に用いる含リチウム材料としては、リチウムイオンを吸収、放出可能な活物質を用いることができる。

【0026】シリコンの低価酸化物S_iO_y中の電気化学的反応によるL_i挿入は、電池の組立後電池中で行なっても良く、あるいは電池の製造中に電池内あるいは電池外で行なっても良い。これについては、具体的には以下のように行なうことが出来る。即ち、(1)シリコンの低価酸化物あるいはこの混合物と、導電剤、結着剤等を、あらかじめ決められた形に成形し電極(作用極)として用い、金属リチウムあるいはリチウムを含有する材料をもう一つの電極(対極)として用いる。リチウムイオン伝導性の非水電解質と接して二つの電極を対向させ、電気化学的セルを構成する。作用極がカソード反応して、シリコンの低価酸化物中にリチウムが電気化学的に挿入されるような方向に適切な電流値で通電する。このようにして得られた作用極は、そのままのままで負極として用い、あるいは負極を構成するための負極材料として用い、非水電解質二次電池を構成する。

(2)シリコンの低価酸化物あるいはこの混合物と、導電剤、結着剤等をあらかじめ決められた形に成形し、これに対しリチウムあるいはリチウム合金などを圧着あるいは接触させて被覆された電極とし、これを負極とし

て用いて非水電解質二次電池に組み込む。この方法により、被覆された電極が電池中で電解質と接触し、一種の局部電池が形成され、自己放電してリチウムがシリコンの低価値酸化物中に電気化学的に吸収される。

【0027】(3)シリコンの低価値酸化物を負極材料として用い、リチウムイオンを吸収放出可能なリチウム含有材料を正極として用いる非水電解質二次電池を構成する。この方法により、電池としての使用中に充電がなされ、正極から放出されたリチウムイオンがシリコンの低価値酸化物中に挿入される。第二の方法としてはシリコンとリチウムの単体、あるいはそれらの化合物をあらかじめ決められたモル比で混合し、これを非酸化性雰囲気あるいは酸素が制限された雰囲気で加熱し化学反応を行なう。出発原料として働くリチウム化合物とシリコン化合物は非酸化性雰囲気中で加熱することにより、酸化物を生成するものが望ましく、たとえば、それぞれの酸化物、水酸化物、あるいは、炭酸塩、硝酸塩等の塩、有機化合物などである。

【0028】特に、上述の第一の方法で示したシリコンの低価値酸化物 SiO_2 をシリコン化合物として用い、リチウム又は酸素を有するリチウム化合物と混合し不活性雰囲気あるいは真空中で加熱するような方法が制御しやすく、製造も行いやすく、優れた充放電特性を示すものが得られるため好ましい。また、水、アルコール、グリセロールなどの溶媒にこれらのは出発原料を溶解あるいは分散し(これにより出発原料は均一に混合 a n d $/$ o r 反応する)、つぎに乾燥し上述の熱処理を行うことも可能である。とくにシリコンあるいは上述のシリコンの低価値酸化物あるいは分散液あるいは水溶液をあらかじめ決められた混合量で水酸化リチウムの水溶液に加え、反応物を乾燥し脱水し次に上述の熱処理をする方法によると、より低温の熱処理でより均一なものが得られる利点がある。加熱温度は出発物質や加熱雰囲気にも依存する。ふつう合成は400°C以上で可能だが、800°C以上の温度では不均化反応によってシリコンと酸化シリコン SiO_2 が生成する場合があるために、400~800°Cの温度が好ましい。さらに水素を有する各種のケイ酸を出発原料のシリコン化合物として用いる場合、また水酸化リチウムなどをリチウム化合物として用いる場合、水素は熱処理では完全には放出されず、一部は熱処理後の反応物中に残る。リチウムと水素が共存せることは可能であり、このことは本発明に含まれる。

【0029】さらにリチウムあるいはリチウム化合物、シリコンあるいはシリコン化合物とともに、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどのアルカリ土類金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、 a n d $/$ o r 鉄、ニッケル、マンガン、バナジウム、チタン、鉄、アルミニウム、ゲルマニウム、銀、リン、などの金属あるいは非金属元素の単体もしくはその化合物を少量加え、混合し熱処理する。それによって、リチウム以

外のこれらの金属や非金属が少量リチウムとシリコンと共存する事も可能であり、これらの場合は本発明に含まれる。上記のようにして得たリチウムを含むシリコンの低価値酸化物については、そのまで負極活性物質として使うこともでき、あるいは粉碎、分級、顆粒化のような処理をした後、必要があれば、上述の第一の方法によつてリチウム含有シリコン低価値酸化物とリチウムまたはリチウム含有物質との電気化学反応ともないリチウム含有シリコン低価値酸化物中にリチウムがさらに挿入されるか、逆にリチウム含有シリコン低価値酸化物からリチウムが放出される。こうしてリチウム含量を増減させたものを負極材料として用いることが出来る。上記のようにして得られるリチウム含有シリコン低価値酸化物を負極材料として用いる。

【0030】本発明の負極活性物質の平均粒径(D)としては、0.7~2.5 μm であり、かつ全体積の60%以上が0.5~3.0 μm であることが好ましい。さらに好ましくは、平均粒径(D)が0.8~2.0 μm であり、かつ全体積の75%以上が0.5~3.0 μm である。特に好ましくは、平均粒径(D)が1.0~1.6 μm であり、かつ全体積の90%以上が0.5~3.0 μm である。ここでいう平均粒径とは一次粒子のメアンダ径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、本発明の負極活性物質の粒径1 μm 以下の粒子群の占める体積は全体積の3.0%以下であり、かつ粒径2.0 μm 以上の粒子群の占める体積が全体積の2.5%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、粒径1 μm 以下の粒子群の占める体積が全体積の2.0%以下であり、かつ粒径2.0 μm 以上の粒子群の占める体積が全体積の1.4%以下である。特に好ましくは、粒径1 μm 以下の粒子群の占める体積が全体積の1.0%以下であり、かつ粒径2.0 μm 以上の粒子群の占める体積が全体積の1.0%以下である。

【0031】本発明の負極活性物質の比表面積としては0.1~1.0 m^2/g であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~8 m^2/g であり、特に好ましくは0.2~7 m^2/g である。測定は通常のBET法による方法で行なうことができる。

【0032】所定の粒子サイズにするには、焼成物または粗粉碎物を粉碎及び/又は分級する方法を用いることが好ましい。粉碎方法としては、乾式粉碎法、溶媒を媒体とした湿式粉碎法が用いられる。湿式粉碎法では用いられる溶媒としては、取扱い性および安全性の観点から例えば、水、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、n-ブロノパノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、N、N-ジメチルホルムアミドなどが好ましい。使用する溶媒の量としては、粉末材料の1/10~20倍が好ましく、1/5~1/10倍が特に好ましい。粉碎方法として好ましくは乾式粉碎法及び/又は水を媒

体とした湿式粉碎法である。粉碎機としては、例えば、乳鉢、ボールミル、円振動ボールミル、旋動振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル、ポットミル、遠心ミル、タワーミル、サンドミル、アトライター、セントリミル、ダイノミル、ローラーミル、ビンミル、チューブミル、ロッドミル、ジョイクラッシャーなどが用いられるが、好ましくは旋回気流型ジェットミル、ボールミル、振動ボールミルによる粉碎方法である。さらに、所定の粒径に合わせるために分級することが好ましく、風力分級装置（例えばサイクロン）や篩などが好ましく用いられる。篩で分級する場合は乾式法または水等の溶媒を用いた湿式法が好ましい。また、粉碎や分級の温度は、用いる材料、溶媒の種類にもよるが、5～150℃が好ましく、10～90℃がより好ましい。

【0033】本発明の負極活物質を電極合剤として構成する前に、100～400℃の温度範囲で熱処理することが電池容量向上の観点から好ましい。熱処理雰囲気としては空気中、不活性ガス雰囲気中（たとえばアルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス等）、酸素ガス、水素ガス等の活性ガス雰囲気中あるいは加圧、減圧雰囲気等いずれでもよいが好ましくは、空気中、不活性ガス雰囲気中、減圧雰囲気中である。また、ここで言う電極合剤として構成する前とは、たとえば接着剤や導電剤等と混合する前のことであり、負極活物質のみで熱処理することを指すものである。また、熱処理する時期としては、電極合剤として構成する9日前から直前が好ましく、さらに好ましくは3日前から直前である。熱処理温度は120～350℃がさらに好ましく、150～300℃が特に好ましい。熱処理時間は0.5～120時間が好ましく、1～80時間がさらに好ましく、1～48時間が特に好ましい。

【0034】本発明においては負極活物質を電池容器に収納する前に予めリチウムを挿入する方法を用いることができ、化学的方法又は電気化学的方法を用いることができる。化学的にリチウムを挿入する方法とは負極活物質とリチウム金属、リチウム合金（リチウム-アルミニウム合金など）、リチウム化合物（n-ブチリリチウム、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウムなど）と直接反応させる方法である。この場合、負極活物質とリチウム挿入剤とは両者のみを直接反応させててもよいし、無水溶媒（ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、エチレーン-ボネット、ジエチルカルボネットなど）の存在下あるいは電解液（前記無水溶媒にLiPF₆等の支持塩を溶解させたものなど）の存在下に反応させててもよい。この場合の好ましい実施形態としては、たとえば、負極活物質粉末とリチウム金属粉末とを直接または電解液の存在下に混練して負極活物質にリチウムを挿入させるか、負極活物質をシート状に成形後、電解液の存在下にリチウム金属シートと圧着させる方法が挙げ

られる。また、負極活物質粉末あるいはシートをn-ブチリリチウム溶液に浸漬してリチウムを挿入させる方法も好ましい。化学的方法においては、リチウム挿入反応を25～80℃程度の温度で行うことにより、より効率的にリチウム挿入することができ好ましく、さらに好ましくは30～75℃であり、特に好ましくは30～70℃である。

【0035】電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、正極活物質として目的の酸化物（本発明で言う負極活物質のこと）、負極活物質としてリチウム金属またはリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金など）、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系を開放系で放電する方法が最も好ましい。この場合、前駆体である酸化物1g当り0.02～0.2Aの電流を流すことが好ましく、さらに好ましくは0.03～0.15Aであり、特に好ましくは0.04～0.12Aである。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法の別の実施形態として、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系を充電することもできる。

【0036】リチウムの挿入量は用いられる負極活物質の種類によって異なるが、リチウム挿入量として負極活物質に対して0.5～7当量が好ましい。より好ましくは1～6.5当量であり、最も好ましくは2～6当量までの挿入である。また、電池容器に挿入する前とは収納の直前～30日程度前を意味し、好ましくは直前～10日前であり、最も好ましくは直前～5日前である。この場合の収納とは電池構成要素を電池容器内に收め、さらににかしみを行って電池を作成することを意味する。本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

【0037】本発明で用いられるリチウムを含有しない遷移金属酸化物正極活物質としてはV₂O₅、V₆O₁₃、MnO₂、TiS₂、MoS₂、MoS₃、MoV₂O₈、Nb₂Se₃などをあげることができる。また、好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第IA、第IIAの元素）、半金属のAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを混合してもよい。混合量は0～10モル%が好ましい。本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/（遷移金属化合物の合計）ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種）のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0038】本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／(遷移金属化合物の合計)ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 $L_i x M O_x$ (ここでM=Co、Mn、Ni、V、Feから選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属)、 $x=0.3 \sim 1.2$ 、 $z=1.4 \sim 3$ であることが好ましい。

【0039】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $L_i x C_o O_2$ 、 $L_i x N_i O_2$ 、 $L_i x C_o a N_i l-a O_2$ 、 $L_i x C_o V_i-b O_2$ 、 $L_i x C_o b F_e l-b O_2$ 、 $L_i x M_n_2 O_4$ 、 $L_i x M_n C_o_2-c O_4$ 、 $L_i x M_n N_i 2-c O_4$ 、 $L_i x M_n V_2-c O_2$ 、 $L_i x M_n F_e 2-c O_4$ 、 $L_i x M_n_2 O_4$ と $Mn O_2$ の混合物、 $L_i 2xMn O_3$ と $Mn O_2$ の混合物、 $L_i x M_n_2 O_4$ 、 $L_i 2xMn O_3$ と $Mn O_2$ の混合物 (ここで $x=0.6 \sim 1.2$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.8 \sim 0.98$ 、 $c=1.6 \sim 1.96$ 、 $z=2.01 \sim 5$)をあげられる。

【0040】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $L_i x C_o O_2$ 、 $L_i x N_i O_2$ 、 $L_i x C_o a N_i l-a O_2$ 、 $L_i x C_o b V_i-b O_2$ 、 $L_i x C_o b F_e l-b O_2$ 、 $L_i x M_n_2 O_4$ 、 $L_i x M_n C_o_2-c O_4$ 、 $L_i x M_n N_i 2-c O_4$ 、 $L_i x M_n V_2-c O_4$ 、 $L_i x M_n F_e 2-c O_4$ (ここで $x=0.7 \sim 1.04$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.8 \sim 0.98$ 、 $c=1.6 \sim 1.96$ 、 $z=2.01 \sim 2.3$)があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $L_i x C_o O_2$ 、 $L_i x N_i O_2$ 、 $L_i x C_o N_i l-a O_2$ 、 $L_i x M_n_2 O_4$ 、 $L_i x C_o b V_i-b O_2$ (ここで $x=0.7 \sim 1.1$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.9 \sim 0.98$ 、 $z=2.01 \sim 2.3$)があげられる。

【0041】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $L_i x C_o O_2$ 、 $L_i x N_i O_2$ 、 $L_i x C_o a N_i l-a O_2$ 、 $L_i x M_n_2 O_4$ 、 $L_i x C_o b V_i-b O_2$ (ここで $x=0.7 \sim 1.04$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.9 \sim 0.98$ 、 $z=2.02 \sim 2.3$)があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウミオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。

【0042】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に350～1500℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質は空気中あるいは酸素の割合が多いガス中 (例えば、約30%以上)、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス (例えば、約10%以下) あるいは不活性ガス (窒素ガス、アルゴンガス) 中が好ましい。

【0043】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、先に述べた粉砕機や分级機が用いられる。例えば粉砕機としては乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル、分级機としてはサイクロンや篩などが用いられる。

【0044】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金 (Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdなど) やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸収・放出できる焼成炭素質化合物があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0045】電極合剂には、導電剤や結合剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンエンブラック、炭素繊維や金属纖 (鋼、ニッケル、アルミニウム、鉛など) 粉、金属繊維あるいはポリエニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの中の混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。

【0046】結合剤には、通常、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルビロドン、テトラフルオロエチレン、ポリオレフィンリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエチル-ポリマー (E PDM)、スルホン化E PDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴ

ム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることができ。その結果、添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0047】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメチキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、二トロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエチル、トリメチキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキソジリジノン、ブロピレンカーボネート誘導体、アラビドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-ブロパンサルトなどのプロトトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀C₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、ブロピレンカーボネート及び/又はエチレンカーボート及び/又はブチレンカーボネートと1, 2-ジメチキシエタンおよび/又はジエチルカーボネートあるいはブロピオン酸メチルの混合液にLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆のうちの少なくとも1種を含む電解質が好ましい。

【0048】特に、少なくともエチレンカーボネートとLiPF₆を含むことが好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活性物質や負極活性物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比は、特に限定されないが、ブロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボートあるいはブチレンカーボネート対1, 2-ジメチキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6～0.6/0.4(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートを併用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4、また1, 2-ジ

メトキシエタンとジエチルカーボネートを併用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4)が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0049】また、電解液の他に次のような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Li₁の窒化物、ハログン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₁₃N、Li₁I、Li₁₅N

10 Li₁₂、Li₃N-Li₁I-LiOH、Li₂SiO₄、Li₁SiO₄-Li₁I-LiOH、xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄、Li₂Si₃S、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある(特開昭62-27708, 7774)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1, 768)も知られている。

【0050】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリブリベンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス織維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01～10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5～300μmが用いられる。セパレーターの厚みとして好ましくは5～150μmであり、さらに好ましくは10～100μmであり、特に好ましくは15～60μmである。

【0051】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ビリジン、トリエチルオフヌファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫酸、キノンイミン染料、N-置換40オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AlCl₃、導電性ポリマー電極活性物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二聚性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級ホスホニウム塩などが挙げられる。

【0052】また、電解液を不燃性にするために含ハロ

ゲン溶液、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。(特開昭48-36, 632)また、高溫保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。

例えば、前記イオン導電性ポリマー、ニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。また、正極活性物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエニステル化剤により処理したり、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することができる。また、負極活性物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマー、ポリアセチレン層を設ける、あるいはLiC₁などにより処理することができる。

【0053】電極活性物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの)、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラスター、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限界はないが、1~500μmのものが用いられる。

【0054】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シンランダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活性物質や負極活性物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直徑は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シンランダー、角のとき、正極活性物質や負極活性物質の合剤は、集電体の上にコート、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。そのコート厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、コートの厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000μmが特に好ましい。

【0055】ペレットやシートの乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができます。特に、熟風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができ

るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0056】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備え付けても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメ

10 タン、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇対策として、電池缶に切込みを入れる方法、ガスケット巻き方法あるいは封口板巻き方法を組み込んだ回路を具備させてもよい。電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2段階以上に分けて行なうことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成(例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入)でもよい。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧(好ましくは500~1torr、より好ましくは400~10torr)したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることができる。

【0057】缶やリード板は、電気伝導性を持つ金属や合金を用いることができる。たとえば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例えば、直流または交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。充放電サイクルのカットオフ電圧は、使用する正極活性物質や負極活性物質の種類や組合せによって変わるので一義的には決められないが、充放電圧を高くでき、サイクル性を実質的に維持できる電圧が好ましい。

【0058】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット(パームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携40 帯電話、コードレスフォン子機、ペーパーライナー、ハンディーナースマホ、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンタ、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディクリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー)、補

50

電器、肩もみ機など) などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0059】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例

表1で示す略号は、(1) 本発明の負極活性質、(2) 正極活性質、(3) 負極活性質の平均粒径(μm)／堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置LA-500を使用、(4) 比表面積(m^2/g)、(5) 全体積中、0.5～30 μm の粒子が占める体積%、(6) 粒径1 μm 以下の粒子群の占める体積%、(7) 粒径20 μm 以上の粒子群の占める体積%、(8) 第1回目エネルギー密度(円筒型電池体積1 m^3 当たりmWh)、(9) サイクル性(第1回目放電容量の80%容量になったときのサイクル数)の様に表す。実施例で使用した負極活性質は以下のものである。(a) SnO 、(b) Sn_2SiO_3 、(c) $\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、(d) $\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、(e) $\text{Sn}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、(f) $\text{Sn}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Ge}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、(g) $\text{Sn}_{0.7}\text{P}_{0.2}\text{O}_7$ 、(j) $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.2}$ 、(k) $\text{Sn}_{0.9}\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 。以下に負極活性質の合成例を示す。

【0060】合成例-1 $\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ の合成

一酸化鈷10.78 g、二酸化珪素4.8 g、ピロリン酸第1錠4.1 gをポールミルにて乾式混合した。次にアルミニナ製るっぽに入れ、アルゴン雰囲気下10°C/分で1100°Cまで昇温した。1100°Cで10時間焼成したのち、アルゴンガス雰囲気中で9.2°C/分で室温まで降温し、ガラス状の目的化合物を得た。該化合物をジョークラッシャーにて粗粉砕し、平均粒径8 μm の粗粉砕物を得た。得られた化合物をX線回折法(Ca-K α 線)で分析したところ、全く結晶性ピークが認められず、非晶質性の化合物であることを確認した。また、誘導結合プラズマ発光分析法にて合成した化合物の原子組成を測定し、目的の原子組成比で合成できていることを確認した。

【0061】合成例-2 Sn_2SiO_3 の合成

一酸化鈷13.5 g、二酸化珪素6.0 gポールミルにて乾式混合した。次にアルミニナ製るっぽに入れ、アルゴン雰囲気下15°C/分で1000°Cまで昇温した。1000°Cで12時間焼成したのち、アルゴンガス雰囲気中で10°C/分で室温まで降温し、ガラス状の目的化合物を得た。該化合物をジョークラッシャーにて粗粉砕し、平均粒径8 μm の粗粉砕物を得た。その他の負極活性質も同様の方法で合成した。実施例で使用した正極活性

質は以下のものであり、市販品を用いた。

(ア) LiCoO_2 、(イ) LiNiO_2 、(ウ) LiMn_2O_4 。実施例で使用した電解液の種類は以下のものである。

(A) 1 mol/リットル-LiPF₆-エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート5/5容量の混合液

(B) 0.9mol/リットル-LiPF₆、0.1mol/リットル-LiBF₄-エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート5/5容量の混合液

(C) 1 mol/リットル-LiPF₆-エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート2/2/6容量の混合液

【0062】実施例1

負極活性質の粗粉砕物(平均粒径70～100 μm のもの)を旋回気流型ジェットミルを用いて室温で乾式粉砕し、さらにサイクロンによる分級を行い所定の粒径とした負極活性質を得た。負極活性質8.4重量部とアセチレンブロック3重量部とグラファイト8重量部の割合で混合し、さらに着色剤としてボリュームビニリデン4重量部

20 およびカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。該スラリーを厚さ18 μm の鋼板の両面に、ドクターブレードコーターを用いて塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮形成し、さらに端部にリード板をスポット溶接した後、露点-40°C以下の乾燥空気中で150°C/4時間熱処理し、帯状の負極シート(3)を作成した。

【0063】正極活性質として LiCoO_2 を9.2重量部、導電剤としてアセチレンブロック4重量部の割合で混合し、さらに着色剤としてボリテトラフルオロエチレン3重量部とボリアクリル酸ナトリウム1重量部を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム箔(支持体)集電極の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮形成して帯状の正極シート(5)を作成した。この正極シート(5)の端部にリード板をスポット溶接した後、露点-40°C以下の乾燥空気中で150°Cで4時間熱処理した。作成した正極シート(5)、微多孔性ボリプロピレンフィルム製セバレーター(セルガード2400) (4)、負極シート(3)およびセバレーター(4)の順で積層し、これを渦巻き状に巻回した。

【0064】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶(2)に収納した。さらに、電解液として1 mol/リットル-LiPF₆-エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート5/5容量の混合液を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(8)をガスケット(1)を介してかしづめて円筒型電池を作成した。なお、正極端子(8)は正極シート(5)と、電池缶(2)は負極シート(5)と予めリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、7は安全弁である。

【0065】作成した電池について充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8Vにて、電流密度2.5mA/cm²で充放電サイクル試験を行った。なお、サイクル試験は充電からスタートした。結果を表1に示した。

【0066】比較例1

実施例1で行った負極活性物質の旋回気流型ジェットミル

表1

No	負極	正極	負極活性物質粒子サイズ							d50	回 (9)
			(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)			
1	a	ア	22.5	0.1	68	0	44		234	183	
2	a	ア	12	0.4	95	0.1	12		265	226	
3	a	ア	7.5	0.8	98	0.5	1.9		270	261	
4	a	ア	2.0	1.1	98.9	1.5	0.3		303	272	
5	b	ア	15	0.1	81	0	24		251	196	
6	b	ア	10.5	0.3	83	0	13.5		276	210	
7	b	ア	7.8	0.9	98.6	0.8	1.6		275	205	
8	b	イ	4.3	1.0	97.1	1.5	1.0		290	252	
9	b	ア	2.7	1.5	98.3	2.1	0.6		295	277	
10	b	ア	1.9	4.5	97.2	3.8	0.1		277	221	
11	b	ウ	1.3	6.2	86	18	0		272	235	
12	b	ア	1.1	9.8	77	32	0		273	195	
13	c	ア	21	0.1	65	0	35		246	199	
14	c	ア	12.8	0.6	96.6	0.2	6.5		253	224	
15	c	ア	5.5	1.0	99.5	0.5	0.8		310	277	
16	c	ア	2.3	1.4	97.9	3.8	0		296	226	
17	c	ア	1.9	1.8	96.2	4.8	0		288	235	
18	c	ア	1.1	8.0	81	45	0		275	182	

【0068】

30 【表2】

による乾式の粉碎条件を変更した以外は全く実施例1と同様にして円筒型電池を作成し充放電評価した。結果を表1にあわせて示した。

【0067】

【表1】

表1 稼ぎ

No	負極 (1)	正極 (2)	負極活性物質粒子サイズ							時間 (8)	回 (9)
			(3)	(4)	(5)	(6)	(7)				
19	d	ア	19.5	0.1	67	0	38		254	209	
20	d	ア	4.5	0.9	98.7	1.3	0.8		286	258	
21	d	ア	4.5	1.5	91.7	4.5	5.8		270	262	
22	d	イ	2.9	3.8	96.1	3.8	1.1		287	273	
23	d	ウ	1.3	7.0	82.2	19.7	0.1		290	243	
24	d	ア	1.0	9.5	60	40	0		296	201	
25	e	ア	7.5	3.9	94.9	3.2	1.9		285	266	
26	e	ア	1.9	8.1	90.3	15.1	0.6		251	241	
27	f	ア	14.5	0.2	97	0.2	6.8		225	252	
28	f	ア	3.7	8.2	99.0	0.7	0.8		267	242	
あ	a	ア	35	0.06	40.5	0	67.5		173	185	
い	a	ア	0.4	12.0	45	59	0		285	98	
う	b	ア	32	0.08	48.5	0.1	55.5		190	193	
え	b	ア	26	0.1	44	0	58		183	185	
お	b	ア	0.5	9.9	61	43	0		256	87	
か	c	ア	45	0.03	35	0	75		165	232	
き	c	ア	0.3	13.5	38	81	0		243	79	
ぐ	d	ア	43	0.04	30.3	0	79.7		185	202	
け	e	ア	0.4	10.5	49.5	50.5	0		238	101	
こ	f	ア	0.2	16.5	22	78	0		230	91	

【0069】実施例2

負極活性物質として、負極活性物質の粗粉砕物（平均粒径70～100μmのもの）をボールミルを用いて湿式粉砕を行い、所定の粒径としたものを用いた以外は実施例1と全く同様にして負極シートを得た。湿式粉砕は水を溶媒として用いて行なった。電解液として1mol/リットル-LiPF₆-エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート2/2/6容量の混合液を用いて実施例1と全く同様にして円筒型電池を作成し、充放電

サイクル試験を行なった。結果を表2に示した。

【0070】比較例2

実施例2で行った負極活性物質のボールミルによる湿式の粉砕条件を変更した以外は全く実施例2と同様にして円筒型電池を作成し充放電評価した。結果を表2にあわせて示した。

【0071】

【表3】

表3

No	負極 (1)	正極 (2)	負極活性質粒子サイズ					mWh (8)	回 (9)
			(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
29	a	ア	23.5	0.15	75	0	42	215	245
30	a	ア	7.1	0.9	97.5	0.3	2.9	256	241
31	b	ア	17.2	0.1	86	0.2	17.8	209	285
32	b	ア	5.0	1.5	98.2	1.8	0.9	268	292
33	b	イ	3.3	1.7	98	2.2	1.7	285	304
34	b	イ	1.7	3.1	96.8	5.8	0.6	290	219
35	c	ア	4.5	1.2	98	1.5	2.5	255	250
36	c	ウ	0.9	8.8	87.5	16.9	0.1	293	204
37	d	ア	9.8	0.3	95	2.3	6.9	236	270
38	d	イ	2.9	6.5	99.1	1.2	1.1	267	245
39	d	ア	2.2	4.5	98.7	0.9	1.0	298	300
40	e	ア	22.4	0.13	72	0.1	39	235	265
41	e	ウ	13.8	0.5	89	1.5	24	230	247
42	f	ア	1.2	5.8	94.2	12.7	0.3	286	210
43	g	ア	2.6	4.0	98.9	3.5	0.6	290	225
さ	a	ア	26	0.1	89	0	37	210	200
し	b	イ	32	0.1	48	0	75	185	215
す	c	ア	0.6	12.5	61	62	0	265	95
せ	d	ア	0.6	15.8	45	78	0	260	101
そ	e	ウ	28	0.2	58	0	52	185	195

【0072】実施例3

負極活性質の粗粉碎物（平均粒径 8.0 μm のもの）を旋回気流型ジェットミルを用いて室温で乾式粉碎し、さらに音波篩による分級を行い所定の粒径とした。その後、表3に示すように各分級物について熱処理を行ない、負極活性質とし、実施例1と同様にして負極シートを作成した。電解液としては0.9mol/リットルLiPF₆、0.1mol/リ

ットル-LiBF₄-エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート5/5 容量の混合液を用いた。また、正極活性質は LiCoO₂ を用い、実施例1と同様にして円筒型電池を作成し、充放電サイクル試験を行なった。結果を表4

30 に示した。

【0073】

【表4】

表4

No	負極 (1)	負極活性粒子サイズ					熱処理 条件	t _吸 (8)	回 (9)
		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)			
44	a	10.5	0.6	94.5	0.8	11.2	* 1	284	258
45	a	10.5	0.6	94.5	0.8	11.2	なし	245	232
46	b	4.7	1.0	98.7	3.6	4.5	* 1	310	270
47	b	4.7	1.0	98.7	3.6	4.5	* 2	303	249
48	b	4.7	1.0	98.7	3.6	4.5	なし	250	260
49	b	1.2	5.8	93.0	10.2	0.3	* 3	323	256
50	b	1.2	5.8	93.0	10.2	0.3	なし	285	250
51	c	2.7	1.3	97.9	4.7	0.2	* 1	305	251
52	c	2.7	1.3	97.9	4.7	0.2	* 3	312	257
53	c	2.7	1.3	97.9	4.7	0.2	* 4	299	240
54	c	2.7	1.3	97.9	4.7	0.2	なし	279	231
55	d	1.3	7.1	95.4	6.1	0.5	* 1	285	270
56	d	1.3	7.1	95.4	6.1	0.5	* 3	305	281
57	d	1.3	7.1	95.4	6.1	0.5	* 5	289	268
58	d	1.3	7.1	95.4	6.1	0.5	なし	263	263
59	e	3.4	2.8	97.9	2.2	2.5	* 2	298	272
60	e	3.4	2.8	97.9	2.2	2.5	なし	250	203

脚注 * 1 : 200°C/5時間 空気中

* 2 : 200°C/5時間 真空中 (0.1mmHg)

* 3 : 250°C/1時間 空気中

* 4 : 170°C/5時間 空気中

* 5 : 175°C/120時間 アルゴンガス中

【0074】実施例4

負極活性物質として (h) Li₂SiO、(i) Li₂Si₃₀O₂を用い、粉碎、分級及びその後の操作を実施例1として同様にして負極シートを作成した。電解液として 1 mol/Lリットル-LiPF₆-エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート5/5 容量混合液を、正極活性物質としてはLiCoO₂を用い、実施例1と同様にして円筒型電池を作成し、充放電サイクル試験を行った。セバレーターとして表5に示すような厚みのポリプロピレン製セバレーターを用

いた。結果を表5に示した。

【0075】比較例4

実施例4で行なった負極活性物質の平均粒径又はセバレーター厚みを変更した以外は全く実施例4と同様にして円筒型電池を作成し、充放電評価を行なった。結果を表5にあわせて示した。

【0076】

【表5】

表5

No	負極 (1)	負極活性質粒子サイズ					初期厚み (μm)	回 (9)
		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
61	h	4.5	0.8	98.0	1.5	0.8	12.5	210
62	"			"			25	203
63	"			"			50	198
64	"			"			75	175
65	"	11.0	0.3	96.3	0	9.5	12.5	205
66	"			"			25	204
67	"			"			75	185
68	i	6.5	0.5	97.5	0.3	3.1	12.5	215
69	"			"			25	207
70	"			"			50	208
71	"			"			100	178
72	h	17.5	0.2	93.2	0.1	12.5	12.5	222
73	"			"			25	206
74	"			"			50	198
75	"			"			75	187
た	h	4.5	0.8	98.0	1.5	0.8	7.5	205
ち	"			"			200	145
つ	"	27	0.1	59.0	0	48.0	25	150
て	i	6.5	0.5	97.5	0.3	3.1	200	138
と	"	0.8	14.2	51.5	62.2	0	25	225
								131

【0077】実施例5

負極活性物質の粗粉砕物（平均粒径4.0～6.0 μmのもの）を旋回気流型ジェットミルを用いて室温で乾式粉砕し、さらに音波篩による分級を行い、所定の粒径とした。さらに実施例1と同様にして負極シート、円筒型電池を作成し、充放電サイクル試験を行なった。結果を表6に示した。

【0078】比較例5

実施例5で行った負極活性物質の粉砕、分級条件を変更した以外は全く実施例5と同様にして円筒型電池を作成し、充放電評価した。結果を表6にあわせて示した。

【0079】

【表6】

6に示した。

表6

No	負極 (1)	正極 (2)	負極活性質粒子サイズ					初期厚み (μm)	回 (9)
			(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
76	j	ア	11	0.3	94	0.2	8.5	260	281
77	j	ア	6.5	0.7	97	1.0	3.2	284	249
78	j	ア	3.8	0.9	98	3.1	0.2	270	250
79	j	ア	8.2	0.6	97.5	0.9	6.4	290	236
80	j	ア	9.8	0.4	98	0.5	2.6	254	229
81	k	ア	4.5	0.8	99	0.4	0.8	250	275
82	k	ア	7.7	0.5	98.5	0.7	2.1	258	239
83	k	ア	2.9	1.1	99	1.5	0.2	242	240
さ	j	ア	33	0.05	45	0	63.5	171	225
し	j	ア	0.5	11.1	41	65	0	279	105
す	j	ア	40	0.03	38	0	70	160	195
せ	k	ア	0.4	10.8	48	59	0	250	98
そ	k	ア	0.5	9.6	55	48	0	255	123

【0080】実施例1、2及び5の本発明と比較例との比較から明らかのように、本発明である周辺律表 III

B、IVB、VB族原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含むカルコゲン化合物あるいは酸化物の平均粒径を0.7~2.5μmでかつ全体積の60%以上が粒径0.5~3.0μmとした負極活性物質を用いた電池では粒子サイズがこれらの値以外とした電池と比較してエネルギー密度が大きく、かつ充放電サイクル特性が良好である。また、実施例3から明らかなように、所定の粒径とした負極活性物質を電極合剤として構成する前に熱処理することにより、さらにエネルギー密度が向上し、充放電サイクル特性が良好である。また、実施例4と比較例4との比較から明らかなように、本発明の負極活性物質を厚み1.0~1.50μmのセパレーターと組合せた電池は1.50μmよりも厚いセパレーターを用いた電池と比べてエネルギー密度が高く、また1.0μmよりも薄いセパレーターを用いた電池と比べて充放電サイクル特性が良好である。

【0081】

【発明の効果】本発明のように、正極活性物質、リチウム塩を含む非水電解質、負極活性物質としてリチウムを挿入、放出する周期率表IIIB、IVB、VB族原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む、カルコゲン化合物

及び/又は酸化物を少なくとも一種含み、その平均粒径として0.7~2.5μmでかつ全体積の60%以上が0.5~3.0μmとしたものを用いた非水二次電池を構成することにより、大きなエネルギー密度と良好な充放電サイクル特性をえる安全な非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

1	ポリプロピレン製絶縁封口体
2	負極端子を兼ねる負極缶(電池缶)
3	負極シート
4	セパレーター
5	正極シート
6	非水電解液
7	安全弁
8	正極端子を兼ねる正極キャップ
9	PTC素子
10	封口板
11	リング

【図1】

